

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221309

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
// C 2 3 C 14/46			C 2 3 C 14/46	B

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-25037

(22)出願日 平成8年(1996)2月13日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 山本 和弘

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 古賀 義紀

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 藤原 修三

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(74)指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブを表面に有する炭素質物及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを含む電子線源素子を容易に製造可能とする新規な炭素質物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素質固体表面上の一部にカーボンナノチューブを形成させてなることを特徴とする炭素質物。炭素質固体表面上の一部に、高真空下でイオンビームを照射し、その照射面にカーボンナノチューブを形成させることを特徴とする炭素質物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質固体表面上の一部にカーボンナノチューブを形成させてなることを特徴とする炭素質物。

【請求項2】 該炭素質固体が、黒鉛、フラーレン炭素又はアモルファスカーボンである請求項1の炭素質物。

【請求項3】 炭素質固体表面上の一部に、高真空下でイオンビームを照射し、その照射面にカーボンナノチューブを形成させることを特徴とする請求項1又は2の炭素質物の製造方法。

【請求項4】 該イオンビームを、該固体表面の法線方向に対して0～20度の角度で照射する請求項3の方法。

【請求項5】 請求項1又は2の炭素質物を電子放出体として含むことを特徴とする電子線源素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭素質物及びその製造方法に関するものである。また、本発明はこの炭素質物を電子放出体として含む電子線源素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、カーボンナノチューブについて研究、開発が進められており、その製造方法の一つに、100 Torr程度のヘリウムガス中で炭素棒を電極としてアーク放電を行う方法がある。この方法によれば、陰極先端に成長した炭素堆積物中にカーボンナノチューブが生成する。従って生成した炭素堆積物を回収し、それからカーボンナノチューブを分離することでカーボンナノチューブを得ている。また、ヘリウムガスの代わりにアルゴンガスを用いて500 Torr程度の圧力下でアーク放電を行うことによって、カーボンナノチューブが生成することが確認されている。さらに、アーク放電の代わりに、100 Torr程度のヘリウムガス中で黒鉛のレーザーアブレーションを行うことによってカーボンナノチューブが生成することが確認されている。

【0003】一方、画像表示素子、計測装置、半導体製造装置等において使用される電子線源素子は、酸化物焼結体カソードやタングステン等の高熔点金属を通電加熱することにより熱電子を放出するタイプと、先端を鋭く尖らせたタングステン等の高熔点金属に強電界を印加して電界放射電子を放出するタイプに大きく分別される。従来の電子線源素子に関する技術は応用物理、第61巻、第7号、p. 698-701に記載されている。

【0004】また、電子線源素子における電界放射電子放出体として、上記のカーボンナノチューブを用いることも提案されている。カーボンナノチューブを用いて電子線源素子を作製する場合、従来の方法では、カーボンナノチューブの製造装置からカーボンナノチューブを分離回収して、このカーボンナノチューブを所定の方に配列させて、さらにカーボンナノチューブに電極を設け

る必要がある。しかし、この場合、非常に微小であるカーボンナノチューブを配列させ、そこに電極を設けることは実際には非常に困難を伴うものであった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の実情に鑑みてなされたもので、カーボンナノチューブを含む電子線源素子を容易に製造可能とする新規な炭素質物及びその製造方法を提供することをその課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、炭素質固体表面上の一部にカーボンナノチューブを形成させてなることを特徴とする炭素質物が提供される。また、本発明によれば、炭素質固体表面上の一部に、高真空下でイオンビームを照射し、その照射面にカーボンナノチューブを生成させることを特徴とする炭素質物の製造方法が提供される。また、本発明によれば、上記炭素質物を電子放出体として含むことを特徴とする電子線源素子が提供される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の炭素質物は、炭素質固体表面上の一部にカーボンナノチューブを形成させてなることを特徴とする。本発明の炭素質物は、炭素質固体表面上の一部に、高真空下でイオンビームを照射することにより作製される。炭素質固体としては、黒鉛、フラーレン炭素、アモルファスカーボン等を用いることができる。炭素質固体は、膜体、板体、棒体、筒体等の各種の形状であることができる。フラーレン炭素、アモルファスカーボンのような膜や粉体は、これをプレス成形して成形体として使用することができる。本発明で使用するイオンビームとしては、アルゴン、クリプトン、ネオン、キセノン等の希ガスのイオンビーム、窒素ガスのイオンビーム、ガリウムのイオンビーム等が用いられる。イオンビームの照射角度は、炭素質固体の照射部表面に垂直に立てた法線に対して0～20度の範囲とする。この範囲の照射角度では、該固体表面の照射部にスパッタされた炭素原子が再付着し、カーボンナノチューブを生成させることができる。照射角度が20度より大きいと、該固体表面がエッチングされ、凹凸が著しく形成されるだけで、カーボンナノチューブを生成させることはできない。本発明の炭素質物を作製する場合の条件を示すと、イオン加速電圧：500～20000V、好ましくは3000～10000V、イオン電流：0.01～1000mA、好ましくは1～100mA、イオンビーム照射時間：300～3600sec、好ましくは600～1800sec、真空度： $5 \times 10^{-4}$  Torr以下、好ましくは $5 \times 10^{-5}$  Torr以下である。前記のようなイオンビーム照射により、炭素質固体表面上のイ

## 3

オンビーム照射領域にカーボンナノチューブが形成されるが、カーボンナノチューブは固体表面から空間に斜めに直線的に突出するように生成する。このカーボンナノチューブは、外見的には細長い筒型の形状を示し、その外径は2~50 nm、内径は1~10 nmであり、その平均外径は約20 nm程度、平均内径は約5 nm程度であり、また、その長さは0.01~5  $\mu$ m、特に0.2~1  $\mu$ mであり、その平均長さは約0.5  $\mu$ m程度である。

【0008】本発明の炭素質物は、前記固体表面のイオンビーム照射領域にのみカーボンナノチューブを生成させたものである。電子線源素子用電子放出体として好ましく使用できる。即ち、前記固体表面上のビーム照射領域にカーボンナノチューブを生成させて、そのカーボンナノチューブの存在しない部分に電極を設けることにより、電子線源素子用電子放出体とすることができ、このものを用いることにより、電子線源素子を容易に作製することができる。

【0009】図1に、本発明の電子線源素子の構成図を示す。この図において、12は炭素質固体基板、11はその中央部表面に形成されたカーボンナノチューブ層、13は炭素質固体基板の周端部表面に形成された電極、14は絶縁体層（アルミナ層）、13はその上に形成された電極、15はその電極13上に形成された銅製メッシュからなる電子線引出し電極を示す。図1に示した本発明の電子線源素子は、周端部が電極構造に形成された炭素質固体基板（図1において、電子線引出し電極15及びカーボンナノチューブ層11を除いた構造物）を用い、その炭素質固体表面上にイオン照射してカーボンナノチューブ層11を形成した後、電子線引出し電極15を付設することにより製造することができる。

## 【0010】

【実施例】次に本発明を実施例により詳述する。

## 実施例1

カウフマン型イオンガンを装備したイオンビーム・スパッタリング装置を用いて、スパッタターゲットの位置に試料である黒鉛からなる円板（直径：10 mm、厚さ：0.3 mm）を設置してイオンビーム照射を行って、本発明による炭素質物を作製した。このスパッタリング装置によるイオン照射は黒鉛円板の表面より立てた法線に対する角度（以下、同じ）で、0~90度の範囲内の任意の角度で行うことができるようになっている。イオンガスにはアルゴンを用いた。装置内を $2 \times 10^{-7}$  Torr以下に真空排気後、アルゴンガスを導入し、イオン照射を行った。イオン照射中のアルゴンガス圧力は $2 \times 10^{-4}$  Torrであった。イオンガンの加速電圧は1200 V、イオン電流は1 mA、イオンビーム照射時間は1800 secであった。黒鉛円板へのイオンビームの照射角度を変えて、黒鉛円板表面の形態変化を調べたところ、照射角度が30度より大きい角度では、スパッタリ

## 4

ングにより黒鉛表面がエッチングされ、表面の凹凸が著しくなった。照射角度を黒鉛表面から30度以下の角度にすると、イオンビームによりスパッタされた炭素原子の元の黒鉛表面への再付着が見られた。この再付着物を調べた結果、ダイヤモンド結合（SP<sup>3</sup>混成結合）を多く含んだ非晶質の炭素膜であった。さらに、イオンビームの照射角度を0~20度の角度にすると、黒鉛円板表面に繊維状の再付着物が観察された。この繊維状の再付着物を透過型電子顕微鏡を用いて観察したところ、中空構造を持ったカーボンナノチューブであることが確認された。また、この繊維状の再付着物につき、電子線エネルギー損失分光を用いて、炭素のK吸収端付近のエネルギー損失スペクトルを調べたところ、ヘリウムガス中での炭素のアーキ放電により得られるカーボンナノチューブの損失スペクトルと同一であった。このことから繊維状の再付着物がカーボンナノチューブであることが確認された。また、イオンビームを照射するターゲット材料として、黒鉛の代わりにアモルファスカーボン膜やフラーレン炭素粉をプレス成形して形成した板状体を用いて、上記と同様な方法を実施したところ、黒鉛円板を用いた場合と同様に、イオンビーム照射領域にカーボンナノチューブの生成が確認された。さらに、照射イオンとして、アルゴンイオンの代わりにクリプトン、キセノン、ネオンの希ガスイオン及び窒素ガスの各イオンを用いて、上記と同様な方法を実施したところ、カーボンナノチューブの生成が確認された。

## 【0011】実施例2

集束イオンビーム加工装置（日立製作所製：FB-2000）を用いてイオンビーム照射を行った。この装置はイオン源としてGa液体金属イオン源を装備し、さらにイオンを集束させるレンズ系および偏向器を備えており、二次イオン像を観察しながら特定の箇所にイオンビームを照射できるようになっている。また、この装置は試料ホルダーの傾斜機構を使用することにより、イオンビームの入射角を変えることができるようになっている。黒鉛円板試料を試料ホルダーにセットし、装置内を $2 \times 10^{-6}$  Torr以下に真空排気後、ガリウムイオンを黒鉛円板に照射した。イオンガスの加速電圧は10 kV、イオン電流は100 mA、イオンビーム照射時間は600 secであった。黒鉛円板表面へのイオンビームの照射角度を変えて、黒鉛円板表面の形態変化を調べたところ、照射角度が20度より大きい角度では、スパッタリングにより黒鉛円板表面がエッチングされ、表面の凹凸が著しくなったことが観察され、照射角度を20度以下の角度にすると、黒鉛円板表面に繊維状の付着物が観察された。この繊維状の付着物を透過型電子顕微鏡を用いて観察したところ、中空構造を持ったカーボンナノチューブであることが確認された。さらに電子線エネルギー損失分光を用いて、炭素のK吸収端付近のエネルギー損失スペクトルを調べたところ、ヘリウムガス中での

5

炭素のアーク放電により得られるカーボンナノチューブの損失スペクトルと同一であった。このことから繊維状の再付着物がカーボンナノチューブであることが確認された。また、イオンビームを照射するターゲット材料として、黒鉛円板の代わりにアモルファスカーボン膜やフラーレン炭素粉をプレスして形成した円板を用いて、上記と同様な方法を実施したところ、黒鉛円板を用いた場合と同様に、イオンビーム照射領域にカーボンナノチューブの生成が確認された。偏向器によりガリウムイオンを走査して特定の箇所のみイオンビームを照射したところ、照射した箇所にのみカーボンナノチューブが生成した。

### 【0012】実施例3

図1に示した構造の中央部にカーボンナノチューブ層11を有する電子線源素子を作製した。この場合、炭素質固体基板12としては黒鉛基板を用い、電極13としては銅薄膜を用い、絶縁層14としてはアルミナ薄膜を用いた。また、電子線の引出し電極15としては銅製のメッシュを用いた。この電子線源素子（電子線発生デバイス）において、黒鉛基板12に接した電極13を陰極、アルミナ薄膜14上に形成した電極13を陽極として電源に接続し、陽極を接地すると、陰極に負の電位が印加される。次に、この電子線源素子を真空容器内にセットし、容器内を $2 \times 10^{-6}$  Torr程度の真空中に排気した。電子線源素子の電極13、13間に電位を徐々にか

6

けると、およそ100Vで電流が発生した。更に電位をかけると発生する電流値は増大し、500Vで10mAの電流が発生した。

### 【0013】

【発明の効果】本発明によるカーボンナノチューブの形成は、炭素質固体表面に対してイオンビームを照射することにより行われ、そのカーボンナノチューブは、炭素質固体表面上のそのイオンビーム照射部（領域）のみに選択的に形成される。従って、本発明によれば、炭素質固体表面上の任意の位置にカーボンナノチューブを形成させることができる。本発明によれば、炭素質基板上に電子線源素子用の電子放出体としてのカーボンナノチューブ層と電極を形成させた構造の電子放出体を容易に作製することができる。そして、このような電子放出体を用いることにより、電子線源素子を容易に作製することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子線源素子の構成説明図を示す。

### 【符号の説明】

- 11 カーボンナノチューブ層
- 12 炭素質基板
- 13 電極
- 14 絶縁体層
- 15 電子線引出し電極

【図1】

